

*See English Equivalent
US 3,948,848*

CURABLE SILICONE RESIN COMPOSITIONS

Same as JP52-20545

Publication number: JP52018755

Publication date: 1977-02-12

Inventor: ARAN EDOWAADO MINKU

Applicant: DOW CORNING

Classification:

- International: C08L83/00; C08L83/04; C08L83/07; C08L83/00; (IPC1-7); C08L83/04

- European: C08L83/04

Application number: JP19760001349 19760107

Priority number(s): US19750601781 19750804

Also published as:

US3948848 (A1)

NL7514697 (A)

GB1528974 (A)

FR2320331 (A1)

DE2553999 (A1)

[more >>](#)

[Report a data error here](#)

Abstract not available for JP52018755

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

公開特許公報



登録番号	第一回の登録名	第一回の出願日	出願番号
200544	フリカ公会堂	1974年8月20日	昭49-17672
主	題	19年月日	類
		19年月日	類

印 2000円

特許願
特許庁長官殿 昭55年1月7日
1. 発明の名称 ハイドロ化可能なシリコーン樹脂組成物

2. 発明者
国籍 アメリカ合衆国ミシガン州ミッドランド、ノース
ワルドロード / 1952年
氏名 ブラン、エドワード・ミンタ (ほか 6)
3. 特許出願人
住所 アメリカ合衆国ミシガン州ミッドランド (番地なし)
名前 ダク、コニンヒ、コーポレーション

(出典者) レスリー、ジニア、タイラー

国籍 アメリカ合衆国 (ほか 6)

4. 代理人
住所 東京都千代田区大手町二丁目2番1号
新大手町ビルヂング 331
電話 (21) 3651 (代表) 8800
氏名 (6000) 岩井 勝
方言

明細書

1. 発明の名称

硬化可能なシリコーン樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

- (1) (a) モルホで、3.5乃至4.2モノフェニルシロキサン単位、0乃至1.2ジフェニルシロキサン単位、5.5乃至5.0ジメチルシロキサン単位及び8乃至1.5ビニルメチルシロキサン単位の共重合体と、
(b) モルホで、8乃至1.5ジフェニルシロキサン単位、5.0乃至5.5メチル水素シロキサン単位、2.8乃至4.5ジメチルシロキサン単位及び5乃至1.2トリメチルシロキサン単位及び5乃至1.2トリメチルシロキサン単位の共重合体とのいずれの共重合体中 B1H と B1 ビニルが実質上化学量論量 ± 1.0 % 存在するような量の混合物から本質上なる硬化可能な組成物。
- (2) 白金触媒を硬化剤として使用する特許請求範囲 (1) の硬化した組成物。
- (3) 特許請求範囲 (1) の (a) プラス (b) 5.5乃至6.0量

⑪ 特開昭 52-18755

⑬ 公開日 昭52.(1977) 2.12

⑭ 特願昭 51-1349

⑮ 出願日 昭47.(1976) 1.7

審査請求 有 (全6頁)

府内整理番号

6958 45

⑯ 日本分類

25U/D81

⑰ Int.CI²

C08L 83/04

或多、0.05乃至0.32 cm の平均長をもつてラス
ファイバー 5乃至2.5重量% 及び2乃至8ミク
ロンの平均粒子径をもつて晶性シリカ 1.0乃至
5.0重量% から本質的になる硬化可能な組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、無溶剤型シリコーン樹脂類の分野に
属するものである。無溶剤型シリコーン樹脂は、
溶剤で稀釈の必要なしに、表面に施すことができ
たりは含浸剤、カプセル化剤としても使用するこ
とができる樹脂である。無溶剤型樹脂類のうちで、
B1H と B1 ビニルへの付加によつて、硬化される
ものが最も商業的に受け入れられる種類のもので
ある。これらの樹脂類は、ふたつの主長の応用、
すなわち、塗料とカプセル化剤に有用である。

具合のよい被覆用樹脂の製造に必要な樹脂の諸
性質は具合のよい含浸剤、カプセル化剤製造に必
要とされているものと異つてゐる。このことは熱
的衝撃として知られる現象に關してはことに當つ
てゐる。熱的衝撃は広範囲に亘り、急激な温度変
化に抵抗する樹脂の能力に關係する。樹脂が被覆

物として用いられるとき、本樹脂とベースになる下層、一般的には、金属性間の接触は、ふたつの表面にあり、つまり、樹脂と下層との間に膨張と収縮の差異により、本樹脂の一面にだけ圧力を及ぼす。さらに、通常用樹脂は、常に薄膜状であり、よく知られている通り、薄膜は厚膜より熱的衝撃をうけにくいく。いつまでも、電子工業分野用に用いられるカプセル化、または、表面用樹脂は、例えば、本樹脂とは、膨張係数が著しく異なることを示す部分ではある樹脂熱膨脹率を規定する。 α を α_1 、 α_2 を α_3 とする分子をもつ。このような状況では、温度の変動により漆装の場合、同一の樹脂上に塗られたよりも、本樹脂上に樹脂のないさらには大きな圧力を生ずる。この理由から漆装に例えれば、牽引モーター類に使用するとき、著しく満足な樹脂類でも、成膜または電子工業用途用のボットティング、カプセル化用化合物としては、全々不適当である。

本発明の目的は、カプセル化剤樹脂として著しく有用な充填または、非充填の何れの状況においても、改良された熱衝撃性をもつ無溶剂樹脂シリ

コン樹脂の製造方法である。

無溶剤型樹脂の配合について、考慮が必须な事柄のひとつは、ベースによる本樹脂の組成ではなく、その架橋剤の組成である。例えば、同一のベース樹脂でもその架橋剤の組成によつては、全く異なる熱衝撃性を有へることができる。本発明樹脂の成功は、とくにジメチル含有量に因る使用される架橋剤類によるものである。

SIH - ピニル型の無溶剤型樹脂は、アメリカ特許第2,915,497に示されているように、1956年以後公知である。本特許では、架橋剤は、フェニル含有メチル水素化合物で、ジメチルシロキサン含有の欠如しているものと規定している。

無溶剤樹脂の変性は、アメリカ特許第3,631,220に示されているが、樹脂と架橋剤の不適合性の問題は、ある種の α -メチルスチリルで変性のオルガノポリシロキサン類を用いて解決された。本特許では、用いられる相溶剤の分子量に、ある種の臨界的割合がなければ、不適合性を生ずると述べている。さらに、本特許は、無溶剤型樹脂の熱

安定性を改良することに關係している。すなわち、酸化による劣化に対する高強度での組成物の安定性を改良することに關係している。

高度の加工は、常温用に設計された無溶剤型樹脂類に、主として關係していることがアメリカ特許第3,732,530に見られる。この種の樹脂類は、牽引モーター類の塗装に、高度に商業的成功を立証した。本特許に示された樹脂のある種の熱的衝撃抵抗は、厚膜内の樹脂層、本文、後述の比較結果によつて示されているように劣る。

1975年3月15日
出願人
ダレル・D.ミーチエルは主つて登録された
Corporation of America Application Serial
Number 558,026は、優れた熱衝撃抵抗をもつある種の速乾性無溶剤型樹脂類に關係するものである。然し乍らこれらの樹脂類では、ビニル基と三官能基は、三価族シリコン原子類に制限されている。ジメチルビニルシロキサン類とジメチル水素シロキサン類は、メチルビニルシロキサン類やメチル水素シロキサン類より、比較的、高

であり、これらの樹脂類の熱衝撃性は、カプセル化剤への応用については、いつも望ましいとは限らない。それ故に、より安価な有機シリコン無溶剤型樹脂が必要となり高温で烘焼しても、いつまでも優れた熱的衝撃抵抗をもつものが必須となつた。本申請者は樹脂の後者の型に關係する。

本発明は、(A)モル量で3.5乃至4.2のモノフェニルシロキサン単位、0乃至1.2のジフェニルシロキサン単位、3.5乃至5.0のジメチルシロキサン単位及び8乃至1.5のビニルメチルシロキサン単位の共重合体と、(B)モル量で8乃至1.5のジフェニルシロキサン単位、5.0乃至5.5のメチル水素シロキサン単位、2.8乃至4.5のジメチルシロキサン単位、5乃至1.2のトリメチルシロキサンの共重合体との混合物であつて、SIHとSI、ビニルがいずれの成分も化学量論量±1.0%が存在するような量の混合物からなることを特徴とする熱化可能の樹脂状物質に関する。

本発明の組成物は、任意の常法で、SIHのSI、ビニルへの添加をおこす、例えば、過酸化物類、

ロジウム触媒類、より好ましい触媒類として出願人に、今迄知られている白金触媒類を用いて硬化する。これららの知られた触媒類は、木皮や松木化白金液上に分散された白金のような無機化合物類、または、白金または、塩素化白金酸のオレフィン類との複合体類、または、白金の不饱和有機シリコン化合物複合体類、または、白金-低價復合体類のような有機白金化合物類の何れでもよい。

当該樹脂の製造に用いられる触媒類は任意の希望方法で加へられる。一成分包装を望むときは、組成物の時期尚早の架橋を防ぐムアセラン系アルコール類などのインヒビター類を含ませたらよい。然し、二成分包装組成物が、商業化されており、一般的に(A)と(B)の混合物に、充填剤を加え、または充填剤を加えたものが第一成分で、(A)と白金触媒との混合物を第二成分としている。これらの両成分は、それから、希望時間又は、希望温度迄、一般的には、150℃以上に、加熱により、組成物が硬化される。

上述のように、本発明の樹脂類は、充填剤を用

いない場合、優れた衝撃抵抗が得られ、衝撃または、含使用樹脂類の何れにも使用される。然しながら経済的または、ある場合には、熱的衝撃のふたつの見地から充填剤類を用いることは有効であり、好ましい充填剤としては、グラスファイバー類か強粉化宿性シリカがよい。

かくして、本発明は(A)及び(B)合計の3.5乃至6.5重量%、0.08乃至0.32cmの長さの5乃至2.5重量%のグラスファイバー類、2乃至8ミクロンの結晶性シリカの1.0乃至5.0重量%から成立つことを特徴とする硬化可能な組成物に構成する。さらに、より好ましい組成物としては、4.5乃至5.0重量%の(A)および(B)合計物、1.0乃至1.5重量%のグラスファイバー類、3.0乃至4.5重量%の強粉シリカである。本発明に用いられるグラスファイバー類は、0.08乃至0.32cmの平均径のハンマー・ミルで微粒化されたグラスファイバーが好ましい。0.16cmのファイバー類がより好ましい。これらのファイバー類は、市販されている。より好ましいシリカ充填剤としては、

2乃至8ミクロン、より好ましくは、2乃至5ミクロンの範囲の平均粒子径をもつ粉砕された白英である。これららの充填剤類も市販されている。

本発明の樹脂類、(A)及び(B)ともに、該当のクロロシラン類と一緒に加水分解し、ついで、ヒドロキシ官能を残じ、希釈粘度への樹脂をもたらすため、製品の緩発によつて液化するのが適宜である。この加水分解と緩発は、一般的に、炭化水素例えば、トルエン溶液内の混合クロロシラン類を水に加え、加水分解を完結させ、水層を分離しトルエン層は、向流で水の除去を行いつつ該触媒の存在下蒸発する。

上述のとおり、本発明の組成物は、とくに電風または、電子工業装置のカプセル化剤に適切である。然し、これららはまた、漆芸組成油類やシリコン樹脂類がふつう用いられるような他の用途にも用いられる。

本発明の組成物の熱的衝撃抵抗は、次の各種方法により試験される。触媒を加へた樹脂のサンプ

ルは、直径5.0-8mmのアルミ皿に握り脱気をして、ノーマル・アーモンド・ウォーター<sup>ノーマル
アーモンド
ウォーター</sup>にて、樹脂供試標^{供試標}をささえたりをもつて底面ゲル化^{ゲル化}する。外径2.5-4cm、内径1.1cm、深さ0.1-0.6cm<sup>外径
内径
深さ</sup>のハンマー・ミル<sup>ハンマー
ミル</sup>にて、樹脂供試標^{供試標}を中央へおく。各追加量の組成物を、それから皿へ握り供試標^{供試標}の完全カプセル化を行つ。樹脂または、樹脂及び充填剤の全量は2.5gである。サンプル強は、空気循環炉内^{循環炉}で架橋され、室温迄放冷後、皿より取出す。^{取出}架橋強サンプルの破断強度は、ふたつのテストの各々の間で実る熱的サイクリングによつて決定する。テスト(I)では、サンプルは、1.6時間、100℃で架橋し、ついで、炉内において、200℃迄加热する。炉より取出し室温迄放冷する。冷却サンプルは、温湿度計付容器内へおき、容器を、ドライアイス浴へ浸漬する。このように強度を順次下げ、そのサンプルが、破碎される強度は、その期間の温湿度計をより記録する。

テスト(II)は、上述のよう、洗浄器のカプセル化を含み、150℃、90分間で、サンプルを^{洗浄}架橋化する。このサンプルを、架橋炉より取出し

直ちに、-50°C 又は -75°C の何れかの冷却浴へ沈める。このサンプルを、それから +150°C と -50°C または、-75°C の間を、規定サイクル数回、または、分解が生ずる迄サイクルされる。サイクルする。

下記の等量という言葉は、ベースになる樹脂と、^{とて}架橋化剤について。S1HとB1 ピニルの ^{2.0}モルの ^{2.0}モル量で、^{とて}各モル量になるような量を使用するといふ意味である。

次の実施例は、例証を示すまで、追加の請求範囲^{追加範囲}に当該叙述されている説明を限定してその構成するべきでない。

実施例 1

本実施例は、本発明の充填剤のない場合の樹脂の優秀性をアメリカ特許第3,732,330で示されている同様の遮蔽用樹脂との比較で示した。本発明樹脂は、4.0モル当量のモノフェニルシロキサン^{とて}1.0モル当量のジフェニルシロキサン^{とて}4.0モル当量のジメチルシロキサン^{とて}1.0モル当量のビニルメチルシロキサンからのベース樹脂

層内から成立つ。用いられる架橋剤(1)は、1.0モル当量のモノフェニルシロキサン^{とて}3.5モル等量のジメチルシロキサン^{とて}4.5モル当量のメチル水素シロキサン^{とて}、1.0モル当量のトリメチルシロキサン^{とて}からの共重合体である。

比較としての樹脂は、3.7.5モル当量のモノフェニルシロキサン^{とて}7.5モル当量のモノメチルシロキサン^{とて}5.0モル当量のジメチルシロキサン^{とて}、2.0モル当量のメチルビニルシロキサン^{とて}と5モル当量のトリメチルシロキサン^{とて}の混合物^{とて}で、これらは3.5モル当量のジフェニルシロキサン^{とて}、5.5モル当量のメチル水素シロキサン^{とて}、1.0モル当量のトリメチルシロキサン^{とて}から成立する架橋剤と共に用いる。

これらの組成物の各成分は、適量の白金触媒と^{とて}、上述の洗浄器のカゼル化に使用する。各サンプルを、つぎに、上述の熱衝撃テスト(I)を行いその結果、本発明樹脂は、-44°C の破砕温度をもつが、いつまでも比較の樹脂は+150°C であることが判明した。

実施例 2

本実施例のベース樹脂は実施例1、の[A]である。本樹脂を下記の架橋剤類と等量にさせ、どの場合でも、一定量の白金触媒を用い、ベース樹脂と架橋剤の5.0重量%の充填剤、2乃至3ミクロンの高活性シリカ4.5重量%、0.08cmのヘンマーミルで粉碎化の5重量%のグラスファイバーで配合されている。各配合物はそれから上記熱衝撃テスト(J)にかけ、結果は第一表に示す。

本実施例は、ジメチルシロキサンの架橋剤の臨界量を熱的衝撃に關し述べている。

実施例 3

本実施例は、実施例1の樹脂(A)と架橋剤(B)に、白金触媒と下記組合せの充填剤を用いてある。各例とも、配合物は熱衝撃テスト(J)に用いられ、そのときの温度サイクルは、+150°C から -75°C である。サンプル(1)は5回のサイクル後でも亜裂を生ぜず、配合(2)は10回サイクルでも亜裂を生じなかつた。

成 分	此回例(1)	配合例(2)
(A)	55	45
(B)	9	7
2~5ミクロン細粒シリカ	10	37
0.1~0.2グラスファイバー	25	12
無機料	1	1
白金触媒*	1	1

上記すべての量は重量部 * 0.4重量%の白金含有物

実施例 4

本実施例は、ジフェニルシロキサンを全く含まぬベース樹脂使用の例である。本実施例のベース樹脂は、4.0モル当量のモノフェニルシロキサン、4.0モル当量のジメチルシロキサン、1.2モル当量のメチルビニルシロキサンの共重合体であつた。用いられた架橋剤は、実施例1の[B]であつた。この樹脂と架橋剤は、下記の充填剤に同量せず、上記テスト(J)に從い試験したところ、5回目のサイクル後は、何等の亜裂を生じなかつた。配合は4.0重量%の樹脂と架橋剤の合計物、2乃至3ミ

クロロン筋形シリカの47重量部、0.16%のグラスファイバー類1.2重量部無機粉1重量部、白金触媒1重量部であつた。

架橋化樹脂はシヨニアD硬度で6.0であつた。

第一表

モノフェニル シロキサン	ジメチル シロキサン	メチル水素 シロキサン	トリメチル シロキサン	サイクル数
35	0	55	10	失敗
10	15	65	10	*
10	20	60	10	*
10	25	55	10	*
10	30	50	10	3
10	35	45	10	3

代理人 浅村 駿
外3名

添付書類の目録

回送方原本	1通	回送他局の回文	各1通
回送複数原本	1通	回送複数回文	1通
回送複数原本	1通	出願審査請求書	1通

6. 前記以外の発明者、特許出願人または代理人

(1) 発明者

(2) 出願人

(3) 代理人

居 所 東京都千代田区大手町二丁目2番1号
新 大 手 町 ビ ル デ ン グ 3 3 1
電 話 (211) 3 6 5 1 (代 表)
氏 名 (7204) 井 田 浅 村 駿
居 所 用 所
氏 名 (6920) 井 田 寺 鎧 孝 一
居 所 用 所
氏 名 (6772) 井 田 西 立 人

手続補正書(自発)

昭和51年3月23日

特許庁長官殿

1. 事件の表示

昭和51年特許法改正 / 349号

2. 発明の名称

硬化可逆性シリコーン樹脂組成物

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所

(氏 名)

ダウ・コーニング、コーポレーション

4. 代理人人

居 所

〒100 東京都千代田区大手町二丁目2番1号

新 大 手 町 ビ ル デ ン グ 3 3 1

電 話 (211) 3 6 5 1 (代 表)

氏 名

(6669) 浅 村 駿

5. 補正命令の日付

昭 和 年 月 日



6. 補正により増加する発明の数

7. 補正の対象 男爵者の特許請求の範囲

発明の詳細な説明の欄

8. 補正の内容 別紙のとおり

2. 特許請求の範囲

- (1)(A) モル量で、35乃至42モノフェニルシロキサン単位、0乃至1ジフェニルシロキサン卖位、35乃至50ジメチルジロキサン卖位及び8乃至15ビニルメチルシロキサン卖位の共重合体と、
 (B) モル量で、8乃至15ジフェニルシロキサン卖位、30乃至55メチル水素シロキサン卖位、28乃至45ジメチルシロキサン卖位及び5乃至2トリメチルシロキサン卖位の共重合体との
混合物から本質上なり。しかも共重合体AとBとの前記混合物中の SiH と Si-ビニルが実質上等モル比(±10%許容)で存在するような量であることを特徴とする硬化可能な組成物。
- (2) 白金触媒を硬化剤として使用する特許請求範囲(1)の硬化可能な塗装物。
- (3) 特許請求範囲(1)の(A)プラス(B)35乃至60摩量%、0.08乃至0.32cmの平均長をもつグラスファイバーフィラメントと、及び2乃至8ミク

9月本國特許序

特許出願公告

特 許 公 報

AB53-20545

④ Int.Cl.² 識別記号 ⑤ 日本分類 厅内整理番号 ⑥ 公告 昭和53年(1978) 6月 27日
C 08 L 63/04 25(1)D 01 6779-45
C 08 K 3/36 25(1)A 211-11 6388-48 発明の数 2
C 04 K 7/14 25(1)A 211-2 6388-48

(全 4 頁)

1

2

- ④硬化可能なシリコーン樹脂組成物

⑤特 願 昭 51-1349
⑥出願 昭 51(1976)1月7日
公開 昭 52-18755
⑦略 52(1977)2月12日
優先権主張 ⑧1975年8月4日⑨アメリカ
国(US)⑩601781

⑪発明者 ブラン・エドワード・ミンク
アメリカ合衆国ミシガン州ミッド
ランド・ノース・ワルド・ロード
1952
⑫出願人 ダウ・コーニング・コーポレーション
ヨン
アメリカ合衆国ミシガン州ミッド
ランド
⑬代理人 弁理士 梶村倫 外3名

⑭特許請求の範囲

 - (A) 3.5乃至4.2モル%のモノフェニルシリ
コサン単位、0乃至1.2モル%のジフェニルシリ
コサン単位、3.5乃至5.0モル%のジメチル
シリコサン単位及び8.0乃至1.5モル%のビニル
メチルシリコサン単位の共重合体と。
 - (B) 3.5乃至4.2モル%のジフェニルシリコサン単
位、3.0乃至5.5モル%のメタル水素シリカサ
ン単位、2.8乃至4.5モル%のジメチルシリ
コサン単位及び5.0乃至1.2モル%のトリメチルシリ
コサン単位の共重合体との

混合物から本質上なり、しかも共重合体AとB
との前記混合物中のSiHとSiビニルが実質上等
モル比(土10%許容)で存在するような量であ
ることを特徴とする硬化可能な組成物。

 - 2 白金触媒を硬化剤として使用する特許請求範
囲1の硬化可能な組成物。
 - 3 (A) 3.5乃至4.2モル%のモノフェニルシリ
コサン単位、0乃至1.2モル%のジフェニルシリ
コサン単位、

ロキサン単位、3.5乃至5.0モル%のジメチルシリ
コサン単位及び8.0乃至1.5モル%のビニル
メチルシリコサン単位の共重合体と。

(B) 3.5乃至4.2モル%のジフェニルシリコサン単
位、3.0乃至5.5モル%のメタル水素シリカサ
ン単位、2.8乃至4.5モル%のジメチルシリ
コサン単位及び5.0乃至1.2モル%のトリメチルシリ
コサン単位の共重合体との

との混合物(ただし、共重合体AとBは前記混
合物中のSiHとSiビニルが実質上等モル比(土
10%許容)で存在するような量である)の3.5
乃至6.0重量%、0.8乃至0.32cmの平均長をも
つグラスフアイバー5乃至25重量%、及び2
乃至8ミクロンの平均粒子径をもつ耐熱性シリカ
15 1.0乃至5.0重量%から本質的になる硬化可能な
組成物。

発明の詳細な説明

本発明は、無触剤型シリコーン樹脂類の分野に
関するものである。無触剤型シリコーン樹脂は、溶
剤や稀釈の必要なしに、表面に施すことができま
たは當使用、カプセル化剤としても使用するこ
ができる樹脂である。無触剤型シリコーンのうちで、
SiHのSiビニルへの付加によって、硬化される
ものが最も商業的に受け入れられる種類のもので
ある。これらの樹脂類は、ふたつの主要の応用、
すなわち、塗料とカプセル化剤に有用である。

具合のよい被用樹脂の製造に必要な樹脂の諸
性質は具合のよい當使用剤、カプセル化剤製造に必
要とされているものと異っている。このことは熱
的衝撃として知られる現象に関してはこれに當て
ている。熱的衝撃は広範囲に亘り、急激な温度変
化に抵抗する樹脂の能力に帰属する。樹脂が被
物としい用いられると、本樹脂とベースになる
下層、一般的には、金属層間の接触は、ふたつの
界面にあり、つまり、南面と下層との間の膨脹と
収縮の異なりにより、本樹脂の一面にだけ張力を發
す。さらに、塗料用樹脂は、常に薄膜状であり、

よく知られている通り、薄膜は厚膜より熱的衝撃をうけにくく、いっぽう、電子工業分野に用いられるカプセル化、または、含浸用樹脂は、例えば、本樹脂とは、膨張係数が著しく異なる部品ではある樹脂マトリックス内に嵌め込まれる。このような状況では、温度の変動により並びの場合、同一の樹脂上に嵌められたよりも、本樹脂上に衝撃のないさらには大きな電力を生ずる。この理由から筆者に例えれば、牽引モーター類を使用すると、著しく満足の樹脂膜でも、電気または電子工学装置用のガバイング、カプセル化用化合物としては、全く不適当である。

本発明の目的は、カプセル化用樹脂として著しく有用な充填または、非充填の何れの状況においても、改良された熱衝撃性をもつ無溶剤型シリコン樹脂の製造方法である。

無溶剤型樹脂の配合について、考慮が必要な事柄のひとつは、ベースになる本樹脂の組成ではなく、その充填剤の組成である。例えば、同一のベース樹脂でもその充填剤の組成によっては、全く異った熱衝撃性を与へることができる。本発明樹脂の成功は、とくにジメチル含有量に関し使用される充填剤によるものである。

SIH-ビニル型の無溶剤型樹脂は、アメリカ特許No.2,915,497に示されているように、1956年以後公知である。本特許では、充填剤は、フェニル含有メタル水素化合物で、ジメチルシリカゲン含有の欠如しているものと規定している。

無溶剤型樹脂の誕生は、アメリカ特許No.3,631,220に示されているが、樹脂と充填剤との不適合性の問題は、ある種のジメチルスルチルで実性的オルガノポリシリコキサン類を用いて解決された。本特許では、用いられる充填剤の分子量に、ある種の臨界的目観がなければ、不適合性を生ずると述べている。さらに、本特許は、無溶剤型樹脂の熱安定性を強化することに係りしている。すなわち、酸化による劣化に対する高溫での組成物の安定性を改善することに係りしている。

高溫の加工は、通常用に設計された無溶剤型樹脂に、主として関係していることがアメリカ特許No.3,732,330に見られる。この種の樹脂類は、牽引モーター類の塗装に、高溫で商業的成功を立証した。本特許に示された樹脂のある種の熱的衝撃抵抗は、厚膜内の熱収縮時、本文、後述の比

較例結果によつて示されているようである。
1975年3月13日出願のアメリカ合衆国特許出願中558,026号は、優れた熱衝撃抵抗をもつたる種の遮光性無溶剤型樹脂類に関するものである。然し乍らこれらの樹脂類では、ビニル基とSIH基は、三重換シリコン原子團に開端されている。ジメチルビニルシリコキサン類とジメチル水素シリコキサン類は、メチルビニルシリコキサン類やメチル水素シリコキサン類より、比較的的に、高価であり、これらの樹脂類の遮光性は、カプセル化への応用については、いつも望ましいとは限らない。それ故に、より安価な有機シリコン無溶剤型樹脂が必要となり高溫で硬化しても、いっぽう優れた熱的衝撃抵抗をもつものが必要となつた。本申請書は樹脂の後者の型に關係する。

本発明は、(A)3乃至54.2モル%のモノフェニルシリコキサン単位、0乃至1.2モル%のジフェニルシリコキサン単位、3.5乃至50モル%のジメチルシリコキサン単位及び8乃至1.5モル%のビニル2メチルシリコキサン単位の共重合体と、(B)0乃至1.5モル%のジフェニルシリコキサン単位、3.0乃至5.5モル%のメチル水素シリコキサン単位、2.8乃至4.5モル%のジメチルシリコキサン単位、5乃至21.2モル%のトリメチルシリコキサンの共重合体と、(C)の混合物であつて、共重合体AとBとの混合物中のSIHとSi-ビニルとが等モル比(±1.0%許容)で存在するような量の混合物からなることを特徴とする硬化可能な樹脂状物質である。

本発明の組成物は、任意の常法で、SIHのSi-ビニルへの添加を除くこと、例えば、過酸化物類、ロジウム触媒類、より好ましい触媒類として過酸化物に、今迄知られている白金触媒類を用いて硬化する。これららの知られた触媒類は、木炭や複素化白金以上に分散された白金のような無機化合物類、または、白金または、塩素化白金のオレフィン類との複合体類、または、白金の不飽和有機シリコン化合物組合体類、または、白金-触媒組合体類のような有機白金化合物類の何れでもよい。

当該樹脂の製造に用いられる触媒類は任の希望方法で加へられる。一成分包被を施むときは、組成物に早期均一の架橋を妨げるアセチレン系アルコール類などのインヒビター類を含ませたたらよい。然し、二成分包被組成物が、商業化されており、一般的に(A)と(B)の混合物に、充填剤を加え、

(3)

特公 昭53-20545

6

または充填剤を加えぬものが第一成分で、(A)と白金触媒との混合物を第二成分としている。これらの両成分は、それから、希望時間又ませ。希望温度、一般的には、150°C以上に、加熱により、組成物が硬化される。

上述のように、本発明の樹脂類は、充填剤を用いない場合、優れた衝撃抵抗が得られ、塗装などには、専用樹脂類の何れにも使用される。然しながら経済的または、ある場合には、熱的衝撃のふたつの見地から充填剤類を用いることは有効であり、好ましい充填剤としては、グラスファイバーフィラメント化結晶性シリカがよい。

かくして、本発明は(A)及び(B)合計約3.5乃至6.5重量%、0.08乃至0.32cmの長さの5乃至2.5重量%のグラスファイバーフィラメント、2乃至8ミクロンの結晶性シリカの1.0乃至5.0重量%から成立することを特徴とする硬化可能な組成物に關する。さらに、より好ましい組成物としては、4.5乃至5.5重量%(A)および(B)合計約10.0乃至15.0重量%のグラスファイバーフィラメント、3.0乃至4.5重量%の結晶性シリカである。本発明に用いられるグラスファイバーフィラメントは、0.08乃至0.32cmの平均長のハサミーミルで微粒化されたグラスファイバーフィラメントが好ましい。0.1mmのファイバーフィラメントがより望ましい。これらのファイバーフィラメントは、2乃至8ミクロン、より好ましくは、2乃至5ミクロンの範囲の平均粒子径をもつ粉砕された石英である。これららの充填剤類も市販されている。

本発明の樹脂類、(A)及び(B)ともに、該樹脂のクロロシラン類と一緒に加水分解し、ついで、ヒドロキシン含有を減じ、希望粘度への樹脂をもたらすため、製品の構造によって製造するのが最もである。この加水分解と脱水は、一般的に、脱水素例えば、トルエン溶媒の存在下、進行する。例えば、トルエン溶媒の存在下、トルエン層は、向こうで水の除去を行いつつ脱水素の存在下進展する。

上述のとおり、本発明の組成物は、とくに電気または、電子工業装置のカプセル化剤に適切である。然し、これらはまた、塗装組成物類やシリコン樹脂類がふつう用いられるような他の用途にも用いられる。

本発明の組成物の熱的衝撃抵抗は、次の方法により試験された。試験を加へた樹脂のサンプルは、直徑5.08cmのアルミニウムに置き脱気されて、スザールワッシャー(Washer)をささえる力をもつて圧縮ゲル化された。外径2.54cm、内径1.10cm、厚み0.16cmで自方が6.6kgのワッシャーをゲルの真上で上記の皿の中央へおく。追加量の組成物を、それから皿へ庄さワッシャーの完全カプセル化を行う。樹脂または、樹脂及び充填剤の重量は25gである。サンプル皿は、空気循環炉内で硬化され、室温迄放冷後、皿より取出す。硬化サンプルの破壊度は、ふたつのテストの各々の間で変る熱的サイクリングによつて決定する。テスト(1)では、サンプルは、1.6時間、100°Cで加熱し、ついで、炉内において、200°C迄加熱する。炉より取出し室温迄放冷する。冷却サンプルは、温度計付容器内へおま、容器を、ドライアイス浴へ没浸する。このように温度を順次下げ、そのサンプルが、破碎される温度は、その胸間の幅試計をよみ記録する。

テスト(2)は、上述のように、ワッシャーのカプセル化を含み、150°C、90分間で、サンプルを硬化する。このサンプルを、来る炉より取出し直ちに、-50°C又は-75°Cの何かの冷凍浴へ没する。このサンプルを、それから+10°Cと-50°Cまたは、-75°Cの間を、規定サイクル数次。または、分離が生ずる迄サイクルする。サイクル数を記録する。

下記の数量という言葉は、ベースになる樹脂、充填剤をS1としS2ビニルの等モル量1.0%になるような量で使用されたことを意味である。

次の実験例は、例証を示すまで、追加の特許請求の範囲に適法に叙述されている説明を復述するものとして承認されるべきでない。

実験例 1

本実施例は、本発明の充填剤のない場合の樹脂の優秀性をアメリカ特許4,373,233で示されている同様の塗装用樹脂との比較で示した。本発明樹脂は、4.0モル%のモノフェニルシロキサン単位、1.0モル%のシフェニルシロキサン単位、4.0モル%のジメチルシロキサン単位、1.0モル%のビニルシテルシロキサン単位のベース樹脂(A)から成り立つ。用いられる著者例(B)は、1.0モル%のモノフェニルシロキサン単位、3.5モル%のジメ

(4)

特公 昭 53-20545

7

チルシロキサン単位、4.5モル%のメタル水素シリカ単位と、1.0モル%のトリメタルシロキサン単位からの共重合体である。

比較としての樹脂は、37.5モル%のモノフェニルシロキサン単位、7.5モル%のモノメチルシロキサン単位、3.0モル%のジメチルシロキサン単位、2.0モル%のメタルビニルシロキサン単位と5.0モル%のトリメタルシロキサン単位の混合物で、これらは3.5モル%のジフェニルシロキサン単位、5.5モル%のメタル水素シリカ単位と1.0モル%のトリメタルシロキサン単位から成立つ柔軟剤と共に用いる。

これらの組成物の各成分は、適量の白金触媒とませ、上記のワッシャーのカプセル化に使用する。各サンプルを、つぎに、上述の熱衝撃テスト(1)を行いつの結果、本実明細書は、-4℃の破断温度をもつが、いづれの比較の樹脂は+150℃であることが判明した。

実施例 2

本実施例のベース樹脂は実施例1、の(A)である。本樹脂を下記の柔軟剤剤と等量にませ、どの場合でも、一定量の白金触媒を行い、ベース樹脂と柔軟剤の組合せが、ベース樹脂と柔軟剤の5.0重量%の充填剤、2.0乃至3.0クリヨンの結晶性シリカ4.5重量%、0.08cmのハンマーで粉碎化の5重量%のグラスファイバーで配合されている。各配合物はそれから上記熱衝撃テスト(1)にかけ、結果は第1表に示す。

本実施例は、ジメタルシロキサンの柔軟剤の境界を熱的衝撃に關して述べている。

実施例 3

* 本実施例は、実施例1の樹脂(A)と柔軟剤(B)に、白金触媒と下記組合せの充填剤を用いてある。各例とも、配合物は熱衝撃テスト(1)に用いられ、そのときの温度サイクルは、+150℃から-75℃である。サンプル(1)は5回のサイクル毎でも亀裂を生ぜず、配合(2)は10回サイクルでも亀裂を生じなかつた。

成 分	配合例(1)	配合例(2)
(A)	5.5	4.3
(B)	9	7
2~3ミクリヨン結晶シリカ	1.0	3.7
0.16cmグラスファイバー類	2.5	1.2
無機料	1	1
白金触媒*	1	1
上記すべての量は重量部		* 0.4%量の白金触媒

実施例 4

本実施例は、ジフェニルシロキサンを全く含まねベース樹脂使用の例である。本実施例のベース樹脂は、4.0モル%のモノフェニルシロキサン、4.8モル%のジメタルシロキサン、1.2モル%のメタルビニルシロキサンの共重合体であつた。用いられた柔軟剤は、実施例1の(B)であつた。この樹脂と柔軟剤は、下記の充填剤に同量ませ、上記テスト(1)に從い試験したところ、5回目のサイクル迄は、何等の亀裂を生じなかつた。配合は4.0重量部の樹脂と柔軟剤の合計物、2乃至3ミクリヨン結晶シリカの4.7重量部、0.16cmのグラスファイバー類1.2重量部無機料1重量部、白金触媒1重量部であつた。

* 柔軟化樹脂はショアD硬度で60であつた。

第 1 表

モノフェニル シロキサン	ジメタル シロキサン	メタル水素 シリカ	トリメタル シロキサン	サイクル数
3.5	0	5.5	1.0	失敗
1.0	1.5	6.5	1.0	*
1.0	2.0	6.0	1.0	*
1.0	2.5	5.5	1.0	*
1.0	3.0	5.0	1.0	3
1.0	3.5	4.5	1.0	3